



save strategy only

display/send

back to picklist

Records 1 of 1 In full Format

[.../document?docKey=1-347-5496437&docFormat=full&formTitle= LAPRO%20%2D%2D%202001%2F11%2F18](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111237

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 15/34			C 0 9 K 15/34	
C 0 7 C 51/50		2115-4H	C 0 7 C 51/50	
57/12		2115-4H	57/12	
C 0 9 K 15/06			C 0 9 K 15/06	
15/08			15/08	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-272446

(22) 出願日 平成7年(1995)10月20日

(71) 出願人 000214537

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

(72) 発明者 知野 善明

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72) 発明者 中村 哲也

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72) 発明者 房 ▲き▼

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ドコサヘキサエン酸類の酸化防止剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ドコサヘキサエン酸類の経時変化を防止する優れた酸化防止剤を提供する。

【解決手段】 トコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物を有効成分として含有するドコサヘキサエン酸類の酸化防止剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トコフェロール、 α -アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物を有効成分として含有することを特徴とするドコサヘキサエン酸類の酸化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はドコサヘキサエン酸類（以下、DHA類と略称する）の酸化防止剤に関する。更に詳しくは、トコフェロール、 α -アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物を有効成分として含有するドコサヘキサエン酸類の酸化防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸（以下、EPAと略称する）等の ω -3系高度不飽和脂肪酸は、コレステロール低下、血栓生成の予防、制ガン作用などの生理作用を有しており、また最近の研究で、DHAが記憶力・学習能力の向上、幼児の脳の発達など他の ω -3系脂肪酸にはない生理作用を有していることが指摘されてから注目されはじめ、機能性食品、健康食品の素材や医薬品原料としての応用開発が盛んに行われるようになった。これら高度不飽和脂肪酸は、イワシ、サバ、カツオ、マグロ等の魚油中に遊離脂肪酸あるいは脂肪の構成脂肪酸として多く含まれ、特にカツオ、マグロの頭部に存在する眼窩脂肪には30~40%のDHAが含まれている。

【0003】 しかしながら、これら高度不飽和脂肪酸および魚油は、精製した当初は魚臭特有の不快感・異味・異臭はないが、不飽和結合を多く有しているため不安定で、時間の経過と共に酸素、光、熱、微生物などの作用を受けて酸化され、異味・異臭が発生してくる。この異味・異臭はいわゆる戻り臭（オフフレーバー）と言われており、この戻り臭の発生は、DHA類を配合した商品の価値を著しく低下させるなどの使用上のトラブルを引き起こすため、DHA類が各種の機能性を有しているにもかかわらず、DHA類含有製品の開発を困難にしており、DHA類の劣化あるいは戻り臭の発生防止が緊急に解決すべき課題となっている。

【0004】 上述の課題を解決するため既に幾つかの提案がなされている。例えば茶抽出物を含む水溶液を必要に応じてヒドロキシカルボン酸及び油性性抗酸化活性物質の相乗剤と共に一種または二種以上の特定量の親油性乳化剤で乳化した親油性抗酸化剤が提案され、この発明によれば、バター、魚油などの動植物油脂の酸化防止に効果があると記載されている（特公平 3-49315号公報参照）。また茶葉抽出成分、一種または二種以上のポリヒドロキシ化合物、一種または二種以上の有機酸および水からなる水産物の品質保持剤（特公昭 5-66084号公報参照）、更に構成脂肪酸として高度不飽和脂肪酸（DHA、EPA）を含有する脂質を含む食品中に脂溶性ジ

ジャーフレーバーを存在させる魚臭のマスキング方法（特開平6-189717号公報参照）、また更にドコサヘキサエン酸油およびビタミンCを含有する乳化組成物（特開平7-107938号公報参照）等が提案されている。

【0005】 一方、本発明者らも上述の課題を解決するため、以前から研究を継続してきた。その成果として、南天の葉の抽出エキス及びビタミンCを有効成分として含有するドコサヘキサエン酸および/または魚油の安定化剤（特願平 7-47188号）を提案してきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし時間の経過と共に発現するDHA類の経時変化に伴う劣化臭あるいは戻り臭の発生などのトラブルを防止する上で、従来提案された技術はそれなりの成果はあるものの、必ずしも満足できるものではなく、更に優れたDHA類の経時変化に伴う劣化臭ないし戻り臭の発生を防止することのできる安定化剤、酸化防止剤の開発が強く望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは従来からDHA類の安定化に寄与する抗酸化剤について鋭意研究を行い、それなりの成果をあげてきた。更に研究を進めた結果、従来、単独成分としても酸化防止機能を有することが知られているトコフェロール、 α -アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物の3者を併用することにより、各成分を単独で用いた場合と比較して、DHA類の経時変化に伴う劣化臭ないし戻り臭の発生を防止するのに著しい効果が発揮され、従来の課題を一挙に解決できることを発見し本発明を完成した。

【0008】 即ち本発明はトコフェロール、 α -アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物を有効成分として含有することを特徴とするドコサヘキサエン酸類の酸化防止剤である。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の態様について更に具体的に説明する。本発明で使用するトコフェロール、 α -アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物は、いずれも市場において容易に入手することができるものである。本発明のトコフェロールはビタミンEと称される油性性の化合物である。トコフェロールは、 α -型、 β -型、 γ -型、 δ -型等各種の化学構造を有するものが知られているが、本発明ではいずれも使用することができる。また天然物から採取した天然品或は化学的手法で合成した合成品の区別なく使用できる。

【0010】 本発明で用いる α -アスコルビン酸脂肪酸エステルは、市場で容易に入手できる油性性の化合物である。該エステルの種類としては、例えば、 α -アスコルビン酸パルミチン酸エステル、 α -アスコルビン酸ステアリン酸エステルなどを挙げることができ、その使用量は、特別の制約はないがトコフェロール1重量部に対して、約0.1~約20重量部、より好ましくは、約0.2~

約10重量部とすることができる。これが0.1重量部未満であるとその効果が不十分であり、20重量部を超えても効果が変わらず不経済である。

【0011】また、本発明で使用する茶抽出物は、水溶性或は油溶性のいずれの茶抽出物でも使用することができるが、DHA類に対してより直接的に作用させるため、DHA類を含む油脂中にトコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エステルと共に溶解している方が好ましく、この理由から油溶性茶抽出物を用いるのが好ましい。油溶性茶抽出物はサンカトール No. 1 (太陽化学社製)、サンフード油性 (三共社製)、サンカテキン油性 (三井農林社製) 等の市販品を利用することができる。

【0012】本発明における茶抽出物とトコフェロールとの配合割合は、特別に制約されるものではないが、例えばトコフェロール1重量部に対して、茶抽出物を0.5~50重量部、より好ましくは5~20重量部の範囲が好適である。この範囲を外れて茶抽出物を多く配合すると、茶抽出物由来の茶臭が強くなる等の問題があり、また少なすぎると併用による相乗効果は認められず、DHA類の酸化防止剤としての効果はあまり期待できない。

【0013】本発明の酸化防止剤の使用対象となるDHA類としては、DHA、魚油及び魚油にDHAを配合したDHAと魚油の混合物等を挙げることができる。DHAは、イワシ、サバ、カツオ、マグロ等の魚油中に遊離の脂肪酸またはそのトリグリセリドとして存在している。

【0014】本発明の使用対象となる好ましいDHA類としては、前記のように例えばイワシ、サバ、カツオ、マグロ等の魚から得られる魚油が例示され、特にカツオ、マグロの頭部から採取した多量のDHAを含有する魚油がより好ましい。また更にこれを精製してDHA高含有魚油としたものを挙げることができる。その精製法としては、例えばカツオ、マグロの頭部に存在する眼窩脂肪を加熱し、油分を分離したものを活性炭処理により脱色・脱臭し、-20~-40℃で結晶物を除去する(ウィンタリング)等の工程を行なう方法があり、その眼窩脂肪のDHA含量は、マグロで約20~30重量%、カツオでは約30~45重量%であり、上述の処理を行うことによりそれぞれ約30~40重量%、約35~50重量%までDHAの含有量が高められる。

【0015】さらにカツオ、マグロの眼窩脂肪以外のDHA原料、例えば、カツオ、マグロ、イワシ、サバなどの魚油の精製法としては、例えば蒸留、分別結晶、クロマトグラフィーなどの物理的な分離手段による精製法；該魚油を濃度60%以上の硝酸銀溶液と混合し、DHAの銀との結合性を利用して他の脂肪酸から分離するなどの化学的手段による精製法があり、またリパーゼを使用したエステル交換反応によりトリグリセリド中のDHA含量を高める方法等により、DHA含量を20%以上に高めた魚油およびこれらの任意の混合物もまた本発明のDH

A高含有魚油として例示することができる。

【0016】本発明の酸化防止剤はその使用にあたっては、上述したようにして得られるトコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物の混合物のみを使用してもよいし、これら混合物と適当な希釈剤、増量剤もしくは担体との組成物の形態で使用してもよい。このような希釈剤、増量剤もしくは担体としては、例えばアラビアガム、デキストリン、グルコース、シュクロースなどの固体希釈剤、増量剤もしくは担体、また水やエタノール、プロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類あるいはポリグリセリンの脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の液体希釈剤、増量剤もしくは担体を例示することができる。

【0017】本発明の酸化防止剤は任意の剤形として使用することができるが、例えば粉末状、顆粒状、液状、乳液状、ペースト状その他適宜の剤形で使用可能である。例えば、アラビアガム、デキストリンなどを添加して、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等の乾燥手段を用いて粉末状、顆粒状などの剤形で使用してもよく、また例えば、エタノール、プロピレングリコール、グリセリンや乳化剤あるいはこれらの混合物に溶解させ、乳化・分散させた液状剤形として使用することもできる。更に本発明の酸化防止剤の使用にあたっては本発明の酸化防止剤とその他既知の酸化防止剤、例えば、ビタミンC、ローズマリー抽出物、酵素処理ルチン、甘草抽出物、レシチン、没食子酸エステル等を配合した混合物の形態で使用してもよい。

【0018】トコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物の混合物からなる本発明の酸化防止剤は、DHA類に直接添加、混合することによって該DHA類の光、酸素、熱、微生物などによる経時変化に伴う劣化臭ないし戻り臭の発生を防止することができるし、あるいは該DHA類を配合した製品に添加することによって、製品中のDHA類及び該製品の光、酸素、熱、微生物などによる経時変化に伴う劣化臭ないし戻り臭の発生を効果的に防止することもできる。このような製品としては、飲食物・嗜好品類、餌飼料類、保健・医薬品類、香粧品類などを挙げることができる。例えば、個々の商品としては無果汁飲料、果汁入り飲料、乳酸菌飲料、粉末飲料などの飲料類；アイスクリーム、シャーベット、氷菓などの冷菓類；プリン、ゼリー、パバロア、ヨーグルトなどのデザート類；その他ドロップ、キャンディー、チョコレート、餡、畜肉加工食品、焼肉たれ、漬物などのような飲食品・嗜好品類；錠剤、液状経口薬、粉末状の経口薬、湿布薬などのような保健・医薬品類；石鹸、洗剤、シャンプーのような香粧品類などを挙げることができる。

【0019】本発明のトコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エステル及び茶抽出物からなる酸化防止剤の

DHA類またはこれを含有する製品への添加量は、DHA類または製品中に含有されるDHA類中のDHA含有量または濃度によって適宜選択することができるが、一般には含有されるDHA類に対して約2~70重量%、好ましくは5~50重量%程度の範囲をしばしば採用することができる。これは添加量が2重量%未満であると効果が不十分であり、また70重量%を超えて添加しても効果は変わらず、不経済でありまたDHA類含有製品への悪影響もある。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明の酸化防止剤について更に詳しく説明する。

(実施例1) 20重量%DHA含有精製魚油100g、トコフェロール4g、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル1g、茶抽出物20g及びローズマリー抽出物4gからなる混合物にグリセリン711g、デカグリセリンモノオレエート40g及び軟水120gを混合する。この混合液を予備攪拌して分散させた後、TKホモミキサー(特殊機械工業製)を用い8,000rpmで10分間乳化し、粒子径約0.3~0.5 μ mの均一な乳化組成物980gを得た。

【0021】(比較例1) 20重量%DHA含有精製魚油100g、トコフェロール4g及びL-アスコルビン酸パル*

*ミチン酸エステル1gからなる混合物にグリセリン735g、デカグリセリンモノオレエート40g及び軟水120gを混合する。この混合液を実施例1の乳化処理方法と同様に処理し均一な乳化組成物980gを得た。

【0022】(比較例2) 20重量%DHA含有精製魚油100g、グリセリン740g、デカグリセリンモノオレエート40g及び軟水120gを混合する。この混合液を実施例1と同様に乳化処理し均一な乳化組成物980gを得た。

【0023】(実施例1及び比較例1~2の乳化組成物の保存安定性試験) 実施例1、比較例1及び比較例2で調製した乳化組成物各20gをそれぞれ100ccの透明ガラスビンに入れ、遮光下、50℃で30日間保存し、香味の経時変化を比較した。その結果を表1に示す。但し、表中の各記号は下記の評価基準を示す。(以下表2~表3についても全く同様)

- : 異味異臭の発生が認められない。
- ± : 異味異臭の発生がわずかに認められる。
- + : やや不快な異味異臭の発生が認められる。
- ++ : かなり不快な異味異臭の発生が認められる。
- +++ : 著しく不快な異味異臭の発生が認められる。

【0024】

【表1】

保存日数	10日	20日	30日
実施例1	-	-	-
比較例1	-	+	++
比較例2	++	+++	+++

【0025】表1の結果から明らかなように、実施例1の乳化組成物は30日後においても香味の変化はなく安定であったのに対し、比較例のものは異味、異臭が認められ、特に比較例2のものは10日後において、既にかなり不快な異味、異臭の発生が認められ、香味の保存安定性は悪かった。

【0026】(実施例2、比較例3~4)

(DHA含有精製魚油飲料の調製) グラニュー糖240g、クエン酸8gを水に溶解し、飲料用シロップ2,000gを調製した。このシロップ200g入りの容器3本に、実施例 ※

30※1、比較例1及び比較例2の各乳化組成物0.4gをそれぞれ単独に添加したものを90℃でホットパック充填して冷却しDHA含有精製魚油飲料を得た。(以後各々実施例2、比較例3~4のDHA含有精製魚油飲料とする。)

【0027】(実施例2、比較例3~4で調製したDHA含有精製魚油飲料の耐熱性試験) 前記のようにして得た各飲料を40℃で14日間保存し、風味の経時変化を官能的に観察、試験した。その結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

保存日数	調製時	3日	7日	14日
実施例2	-	-	-	±
比較例3	-	±	±	++
比較例4	-	+	++	+++

【0029】表2の結果から明らかなように、実施例2のDHA含有精製魚油飲料は14日後でわずかに風味の劣化は認められるものの7日後までは風味の劣化は全くなく、優れた耐熱性の効果が認められた。一方、比較例の

DHA含有精製魚油飲料は異味、異臭が認められ、特に比較例4のDHA含有精製魚油飲料は7日後において既にかなり不快な異味異臭の発生が認められ、風味の保存安定性は悪かった。

7
【0030】（実施例2、比較例3～4で調製したDHA含有精製魚油飲料の耐光性試験）実施例2及び比較例3～4で調製したDHA含有精製魚油飲料に対して日光を照射（1,200 ラングレー）し、風味の経時変化を官能的に評価した。また、日光照射後の飲料中のDHAの酸*

* 化状態を評価するため、TBA値を測定した。その結果を表3に示す。尚TBA値の測定は「油化学18,699～718（1969）」に記載の方法に従って行った。

【0031】

【表3】

	日光照射前		日光照射後	
	風味評価	TBA値	風味評価	TBA値
実施例2	-	0.23	-	0.60
比較例3	-	0.25	++	1.56
比較例4	-	0.17	+++	2.50

【0032】表3の結果から明らかなように、実施例2のDHA含有精製魚油飲料は比較例3～4のそれに比較して耐光性に優れた効果が認められた。

【0033】

【発明の効果】本発明の酸化防止剤を使用すれば、酸素、光、熱、微生物などに起因するドコサヘキサエン酸類の劣化を十分に防止することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶// A23L 3/3472
3/3544

識別記号

庁内整理番号

FI

A23L 3/3472
3/3544

技術表示箇所

501

501